



# PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: WO 97/02128 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: B29C 43/22, 47/32, 41/26 **A1** (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Januar 1997 (23.01.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/02833

(22) Internationales Anmeldedatum:

195 24 076.6

28. Juni 1996 (28.06.96)

(30) Prioritätsdaten:

1. Juli 1995 (01.07.95)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HCD HYGIENIC COMPOSITES DEVELOPMENT GMBH [DE/DE]; Düsseldorfer Strasse 193, D-45481 Mülheim an der Ruhr (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WAGNER, Werner [DE/DE]; Harrenhorst 25, D-31542 Bad Nenndorf (DE).

(74) Anwalt: HOFFMEISTER, Helmut: Goldstrasse 36, D-48147 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CZ, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, MG, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

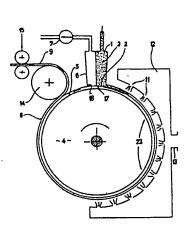
Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: PROCESS AND DEVICE FOR PRODUCING A SURFACE-STRUCTURED, SHEET-LIKE SEMIFINISHED PRODUCT MADE FROM A THERMOPLASTIC

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG EINES OBERFLÄCHENSTRUKTURIERTEN, FOLIENARTIGEN HALBZEUGS AUS EINEM THERMOPLASTEN

#### (57) Abstract

The invention pertains to a process for producing a surface-structured, sheet-like semifinished product made from a thermoplastic, having the following process steps: a thermoplastic plastic material is extruded in a molten state onto a temperature-adjustable moving belt or roller surface (5) that forms a negative structure (matrix) to the desired structure, the thermoplastic plastic material emerging from an outlet front (17) that is set transverse to the direction of motion and fully contacting the surface (5) to conform with the structure; the surface (5) is in sections subjected from without to a negative pressure which is at its maximum directly before the outlet front (in the running direction of the surface) so that the cavities belonging to the matrix (25) are practically void of air when the outlet front reaches them, and these cavities are completely filled with thermoplastic plastic material; the molten thermoplastic plastic material is while still resting on the surface solidified by cooling, with the side brought into contact with the surface assuming the corresponding surface structure; once solidified, the semifinished product is removed from the surface.



#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines oberflächenstrukturierten,

folienartigen Halbzeugs aus einem Thermoplasten, mit folgenden Verfahrensschritten: ein thermoplastisches Kunststoffmaterial wird in geschmolzenem Zustand auf eine sich bewegende und in ihrer Temperatur einstellbare, gegenüber der erwünschten Struktur als Negativstruktur (Matrix) ausgearbeitete Band- oder Walzenoberfläche (5) in einer quer zur Fortbewegungsrichtung liegenden Austrittsfront (17) extrudiert, wobei das thermoplastische Kunststoffmaterial entsprechend der Struktur die Oberfläche (5) satt kontaktiert; die Oberfläche (5) wird bereichsweise von außen her einem Unterdruck ausgesetzt, der unmittelbar (gegen die Laufrichtung der Oberfläche) vor der Austrittsfront sein Maximum hat, so daß die zu der Matrix (25) gehörenden Kavitäten (20) praktisch luftleer sind, wenn die Austrittsfront sie erreicht, und diese Kavitäten vom thermoplastischen Kunststoffmaterial völlig ausgefüllt werden; das geschmolzene thermoplastische Kunststoffmaterial wird - noch auf der Oberfläche liegend - durch Abkühlung zum Erstarren gebracht, wobei es auf der mit der Oberfläche in Kontakt gebrachten Seite die entsprechende Oberflächenstruktur annimmt; nach dem Erstarren wird das Halbzeug von der Oberfläche abgezogen.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	. Mexiko
AT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
ΑU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG ·	Bulgarien -	IT	Italien	PT	Portugal - ·
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	ũ	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
СМ	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dånemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi	***	· Pounui

WO 97/02128 PCT/EP96/02833

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines oberflächenstrukturierten, folienartigen Halbzeugs aus einem Thermoplasten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines oberflächenstrukturierten, folienartigen Halbzeugs aus einem Thermoplasten.

Unter dem vorgenannten Begriff "Halbzeug" wird in erster Linie eine dünne flexible Folie verstanden; es soll jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß auch dickeres, blockartiges Material auf diese Weise hergestellt wird.

Insbesondere kommt es darauf an, eine velourartige oder genarbte, gegebenenfalls auch in Kombination velourartig und genarbte Oberfläche, bei dem genannten Halbzeug herzustellen. Dabei soll auch nicht ausgeschlossen werden, daß das Halbzeug anschließend an seine Herstellung oder auch während einer Abkühlungsphase auf seiner nichtstrukturierten Seite mit einem textilen Stoff, einem Vlies, Schaumstoff oder Papier belegt wird.

Ein bekanntes Verfahren zur Herstellung von Kunststoff-Halbzeugen mit einer faserartigen Oberfläche geht von einer sogenannten Faser-Negativmatrize aus. In einer kompliziert hergestellten Faservorform werden die Fasern ausgebildet, über ein Klebebett mit einem textilen Trägermanterial verbunden und aus der Matrize herausgezogen. Dieser Prozeß erlaubt die Herstellung von vielfältigen Velourprodukten, auch aus Thermoplasten. Die Halbzeuge werden beispielsweise für Fahrzeuginnenteile verwendet.

Es ist jedoch nicht zu übersehen, daß dieses Verfahren extrem schwierig und kostspielig durchführbar ist. Nach diesem Verfahren hergestellte Velourkunststoffe sind daher preislich nicht akzeptabel.

Bekannt ist ferner die Herstellung einer oberflächenstrukturierten Folie aus thermoplastischem Kunststoff, das im wesentlichen wie folgt arbeitet: Mit einer Düse wird ein Kunststoff zu einem Schmelzfilm ausgepreßt und auf eine rotierende Kühltrommel gedrückt. Auf dieser Kühltrommel wird das Material zunächst abgeschreckt und anschließend bei Temperaturen oberhalb des Glaspunktes biaxial orientiert und hitzefixiert. Eine Oberfläche der Folie wird unmittelbar vor der Streckorientierung der über die Glastemperatur erwärmten Folie mittels einer lasergravierten Walze aufgenommen, die eine gleichmäßige Oberflächenstrukturierung besitzt. Die Walzenoberfläche der lasergravierten Walze weist eine Matrix auf, die jedoch keine Tiefenstrukturen enthält, da die dort befindliche Luft nicht von der Folie verdrängt werden würde. Das Ergebnis ist eine gerauhte Polyesterfolie, wobei die Erhebungen zwischen 0,01 und  $0.8 \mu m$  liegen können.

Bin velourartiges Material mit samtartiger Oberfläche ist hierdurch nicht herstellbar.

In der OE-Patentschrift 337 444 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zum kontinuierlichen Formen eines Kunststoffgegenstandes bekannt, bei denen in eine Reihe von Formhohlräumen ein Kunststoffmaterial eingebracht wird, während die Formhohlräume entlang einer endlosen, geschlossenen Bahn, insbesondere Kreisbahn, an einer Kunststoffauftrageinrichtung vorbeibewegt werden. Nach dem Verfestigen d s fertigen Gegenstandes besitzt dieser den Formhohlräumen entsprechende "Glieder", die aus den Formhohlräumen abgezogen werden.

Diese Art der Kunststoff-Verformung erlaubt nur sehr kurze "Glieder", da die in den Formhohlräumen befindliche Luft durch den flüssigen Kunststoff zunächst verdrängt werden muß, was bei tiefergehenden Hohlräumen nicht möglich ist. Man kann hier also nur leicht strukturierte, genarbte Oberflächen herstellen.

Bekannt ist ferner aus der DE 34 07 318 C1 eine Walze zum Herstellen einer perforierten und eventuell geprägten Kunststoffolie mit einer rotierenden, zylinderförmigen Siebfläche, mit welcher die Perforierung und eventuell die prägende Folie erfolgt. Die Siebfläche ist an der Walzeninnenseite mit einem Saugkasten unterlegt, der die Kunststoffolie nach innen saugt und dadurch in die Siebprägungen hineinzieht und Perforationen erzeugt. Zusätzlich kann noch eine Gegenwalze eingesetzt werden, die die so hergestellte Kunststoffolie zusätzlich prägt.

Eine velourartige Oberfläche, insbesondere mit einer geschlossenen Oberfläche, kann mit dieser Vorrichtung nicht hergestellt werden.

Es stellt sich demnach die Aufgabe, die bekannten Prinzipien zu verlassen und ein Verfahren anzugeben, mit dem eine große Mannigfaltigkeit von strukturierten, folienartigen Halbzeugen hergestellt werden kann, insbesondere auch solchen, die eine velourartige oder samtartige Oberfläche haben, die zahlreiche faserartige Überstände aufweist.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren zur Herstellung

eines oberflächenstrukturierten, folienartigen Halbzeugs aus einem Thermoplasten gelöst, das mit folgenden Verfahrensschritten arbeitet:

- ein thermoplastisches Kunststoffmaterial wird in geschmolzenem Zustand auf eine sich bewegende und in ihrer Temperatur einstellbare, gegenüber der erwünschten Struktur als Negativstruktur (Matrix) ausgearbeitete Band- oder Walzenoberfläche in einer quer zur Fortbewegungsrichtung liegenden Austrittsfront extrudiert, wobei das thermoplastische Kunststoffmaterial entsprechend der Struktur die Oberfläche satt kontaktiert,
- die Oberfläche wird bereichsweise von außen her einem Unterdruck ausgesetzt, der unmittelbar (gegen die Laufrichtung der Oberfläche) vor der Austrittsfront sein Maximum hat, so daß die zu der Matrix gehörenden Kavitäten praktisch luftleer sind, wenn die Austrittsfront sie erreicht, und diese Kavitäten vom thermoplastischen Kunststoffmaterial völlig ausgefüllt werden,
- das geschmolzene thermoplastische Kunststoffmaterial wird - noch auf der Oberfläche liegend durch Abkühlung zum Erstarren gebracht, wobei es auf der mit der Oberfläche in Kontakt gebrachten Seite die entsprechende Oberflächenstruktur annimmt,
- nach dem Erstarren wird das Halbzeug von der Oberfläche abgezogen.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die Matrix, d.h. die Oberflächenstruktur, sehr feingliedrig sein kann. Durch das vorherige Evakuieren können Poren mit einem Thermoplasten gefüllt werden, die nach dem Stand der Technik wegen der darin verbleibenden Luft nicht gefüllt werden können. Es können Velour-Fasern von mehr als 3 mm Länge hergestellt werden, wobei diese Fasern Durchmesser haben bis hinunter zu 0,01 - 0,02 mm haben;

selbstverständlich auch größere Durchmesser. Es können mit Hilfe neuzeitlicher Lasertechniken derartige feinste Bohrungen angebracht werden, wobei schon 5.000 - 10.000 Laserbohrungen pro cm² in eine PTFE (Polytetrafluorethylen)-Schicht eingebohrt wurden. Andere Walzenmaterialien, wie Keramika oder Metalle, sind ebenfalls einsetzbar. Der erforderliche Unterdruck liegt zwischen 0,1 bis 3,0, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 bar.

Die Abkühlung und Erstarrung des die Austrittsfront verlassenden thermoplastischen Kunststoffmaterials geschieht innerhalb einer weiteren Drehung der Walze zwischen 180 bis 300° Walzen-Drehwinkel, wobei Kühlmedien und Drehgeschwindigkeit entsprechend anzupassen sind. Die Abkühlung erfolgt vorzugsweise mittels von außen her an das erstarrende thermoplastische Material angeblasener Kühlluft. Es sei aber auch nicht ausgeschlossen, daß die Walze selbst durch entsprechende Kühlmedien abgekühlt wird.

Damit wird dem aus einer Düse austretenden polymeren Thermoplasten in situ eine definierte Oberflächenstruktur gegeben. Ohne besondere Vorkehrungen ergibt sich eine feinstrukturierte Ausbildung der Oberfläche ohne Lufteinschlüsse. Für das Verfahren eignen sich Thermoplasten vierschiedenster chemischer Struktur. Im Augenblick des Schmelzaustritts aus dem Extruder sollte eine niedrige Viskosität der Schmelze vorhanden sein, wobei sich auch dieses wiederum danach richtet, welche Feinheit des Velours und welche Tiefe der Poren auszufüllen ist. Im allgemeinen wird eine niedrige Viskosität bei Thermoplasten vorhanden sein, die einen relativ hohen Schmelzindex haben, wobei eine relativ hohe Schmelztemperatur angewendet wird.

Auch können Additive, die eine Viskositätsreduktion be wirken, durch Polymermischungen eingebracht werden. Be-

sonders gut geeignet sind Polymere, die einen engen Schmelzbereich aufweisen, z.B. Polyolefine, die nach dem Metalloc n-Verfahren hergestellt worden sind. Es eignen sich auch Polyester, die durch Copolymerisation weich und elastisch eingestellt worden sind, thermoplastische Polyurethane, Polyether- und Polyester-Amide.

Die für den Prozeß eingesetzte Walze wird im Bereich ihrer Matrix auf einer Temperatur von 20° bis 120° C gehalten. Auch hier kann der Fachmann diese Parameter variieren, da er die entsprechenden Temperatur-Beiwerte der verwendeten Polymere kennt.

Nach Weiterdrehung der Walze wird der Polymerauftrag vorzugsweise von der Außenseite her abgekühlt. Dies kann durch Aufblasen von gekühlter Luft oder aber auch durch zusätzliches Anlegen einer Kühlwalze erreicht werden. Das Halbzeug muß durch die Kühlung während der Drehung der Walze in einen Zustand gebracht werden, so daß es von der Matrixwalze leicht abgezogen werden kann. Nach weiterer Abkühlung mittels Kühlwalzen oder Kühlbändern ist die Folie oder das Halbzeug zur Endkonfektion bereit.

Mit dem Verfahren kann auch ein aus zwei Schichten bestehendes Halbzeug erzeugt werden, von denen die mit der Oberfläche in Kontakt kommende Schicht (Kontaktschicht) in die Matrix eindringt und die andere als Oberschicht auf der unteren Schicht fest haftet. Dabei hat die Oberschicht vorzugsweise einen niedrigeren Schmelzindex als die Kontaktschicht.

Vorzugsweise sollte der Schmelzindex der Oberschicht zwischen 3 und 30 und der Schmelzindex der mit der Oberfläche in Kontakt kommenden Schicht zwischen 70 und 300 liegen. Die Oberschicht und die Kontaktschicht können aus dem gleichen Polymer bestehen oder derselben Polymerfamilie entstammen; sie können aber auch chemisch unterschiedlich sein, wobei sich beispielsweise folgenden Paarungen anbieten:

Polyethylen - Polypropylen Polyethylen - (Co)-Polyester

Bine etwas höhere Dicke der Folie erleichtert das Abziehen von der Matrix-Oberfläche. Hierzu wird vorgeschlagen, daß die Folie relativ dick hergestellt wird und anschließend durch Verstrecken in wenigstens einer Richtung verdünnt wird. Die Länge der Verstreckung ist vorzugsweise 150 bis 200% der Ursprungsausdehnung.

Wie bereits angedeutet, kann das Halbzeug (die Folie) vor dem Erkalten auch mit einer Vlieslage, einem Gewebe oder Gewirke kaschiert werden. Auch andere Kaschierungen sind möglich, beispielsweise mit Papier oder Holzfasern.

Die Erfindung bezieht sich außerdem auf eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, mit folgenden Einzelteilen:

- einem Extruder,
- einem(r) dem Extruder zugeordneten Band oder Walze mit einer in ihrer Temperatur einstellbaren Matrixoberfläche,
- mit einer Matrix, die eine mit zahlreichen Kavitäten besetzte Struktur aufweist und die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Matrix zum Inneren des Bandes oder der Walze hin hermetisch geschlossen ist und daß im Bereich der Mündung des Extruders ein abgedichtet auf der Walzenoberfläche gleitend aufliegender Schirm angeordnet ist, in dem ein Unterdruck erzeugbar ist, so daß unmittelbar vor der Austrittsfront der plastifizierten Kunststoffmasse die Kavitäten der Matrix evakuierbar sind.

evakuierbar sind.

Im Gegensatz zum Stand der Technik gemäß DE 34 07 318 C1 ist demnach die Walze geschlossen. Trotzdem ist es möglich, eine Matrix mit sehr feiner Struktur bis hin zu feinsten Poren mit einem geschmolzenen Thermoplasten zu befüllen, da durch Anwendung des Vakuums die entsprechenden Poren vorher evakuiert sind.

Der Schirm ist vorzugsweise mit einer Vakuumpumpe verbunden, so daß ein gleichmäßiges Vakuum während der Laufzeit aufrecht erhalten werden kann.

Der Schirm kann relativ umfassend sein, so daß seine umlaufende Unterkante auch die Austrittsmündung des Extruders umschließt. Es ist aber auch möglich, die umlaufende Unterkante unmittelbar vor der Austrittsmündung des Extruders enden zu lassen, wobei diese sehr eng über der Walze angeordnet ist, so daß das Vakuum in der kurzen Strecke zwischen dem Maximum unterhalb des Schirms bis zur Austrittsfront praktisch nicht unterbrochen ist.

Die Matrix der Walze ist in eine thermisch stabile Mantelschicht aus Kunststoff eingearbeitet, wobei beispielsweise diese Mantelschicht aus einem Kunststoff aus der Gruppe Silikonkautschuk, Polytetrafluorethylen, Polyester, Polyetherimide, Polysulfone, Polyamide, Polycarbonate oder elastische Fluor-Polymere besteht. Sie kann auch unter Verwendung von Reaktionsharzen, wie Expoxydharz, oder aus ungesättigtem Polyesterharz hergestellt sein.

Insbesondere dann, wenn die Vorrichtung geeignet sein soll zur Herstellung von mit velourartiger Oberfläche versehenem Halbzeug, ist die Matrix mit sehr feinen Poren versehen. Die Walze kann aber zusätzlich auch entsprechend einer Narbung graviert sein. Die Bohrdichte

O:

bei einem Velour beträgt beispielsweise 80 - 85 %, d. h. 80 % der Oberfläche können von Bohrungen eingenommen werden, während 20 % geschlossen sind, und die zwischen den Bohrungen liegenden Stege darstellen. Die Bohrtiefe beträgt beispielsweise 0,5 bis 5 mm, vorzugsweise bei einem Velour zwischen 2 bis 4 mm. Es können Strich-Konfigurationen hergestellt werden, d. h. die haarfeinen Poren liegen in Radialrichtung und in von der Radialenrichtung abweichenden Richtungen. Sowohl Kurzfasern als Langfasern können vorgesehen werden.

Ausführungsbeispiele werden anhand der Zeichnung erläutert. Die Figuren der Zeichnung zeigen:

Fig. la/lb in schematischer Seitenansicht eine Walze mit den weiteren Aggregaten gemäß Brfindung;

Fig. 2a bis 2c verschiedene Matrix-Strukturen der Walze;

Fig. 3 im Detail Walze mit Abzugswalze und dem herstellbaren Halbzeug.

Das Verfahren ermöglicht u.a. die Herstellung von velourartigen und/oder mit Narbungen verschiedenster Art versehenen Folien unter Verwendung von thermoplastischen Polymeren. Unter thermoplastischen Polymeren oder "thermoplastischem Kunststoffmaterial" sollen solche Stoffe verstanden werden, die einen definierten Schmelzpunkt oder einen Schmelzintervall aufweisen, das sie für das nachfolgend beschriebene Verfahren geeignet macht.

#### Beispiel 1

Zur Herstellung eines Polyethylen-Velourmaterials wurde ein LLDP-Polymer mittleren Molekülgewichtes mit einem Schmelzindex von -15  $(2,16 \text{ kg/190}^{\circ}\text{ C})$  und einer Dichte

10

von 0,94 verwendet.

In einem Einschneckenextruder, schematisch mit der Bezugszahl 1 angedeutet, der eine Schneckenlänge größer als dem 20fachen Durchmesser mit einem Schneckendurchmesser von 90 mm hat, wurde das Material aufgeschmolzen und homogenisiert.

Die Kunststoff-Schmelze 3 gelangt durch einen entsprechenden Kanal bis an die Extruder-Mündung 2.

Bei der Homogenisierung und Extrusion wurde ein Kompressionsverhältnis von 1: 2,5 und eine Schneckentemperatur von 250°C gehalten. Die Polyethylen-Schmelze wurde unter konstantem Druck der Austragsdüse mit der Mündung 2 zugeführt.

Die Austragsdüse ist eingebaut in einen Vakuumschirm 6, der eine auch die Mündung 2 umfassende Vakuumkammer umschließt. Die Vakuumkammer, die der Vakuumschirm 6 umschließt, endet mit entsprechenden Schleiflippen 16 unter Kontakt an der Walzenoberfläche, so daß das mittels einer Vakuumpumpe 7 erzeugte Vakuum sich bis zur Walzenoberfläche ausbreitet und nicht durch seitlich hereinströmende Luft wesentlich gestört wird. Die ungestörte Aufrechterhaltung des Vakuums ist für das Verfahren von größter Bedeutung.

Die Matrixwalze wird zunächst auf einer Oberflächentemperatur von 45-50°C gehalten. Der Unterdruck ist unmittelbar an der Extruder-Mündung 2 mit 0,2 bis 0,5 bar zu bemessen. Insbesondere die Mündung 2 sitzt auf dem Walzenmantel 5 auf und bildet auch einen Abschluß in die Laufrichtung der Walze hinein. Auf der anderen Seite bildet die austretende Kunststoffschmelze 3 eine Abdichtung gegenüber dem Vakuumraum.

Das sich ausbildende relativ hohe Vakuum bewirkt, daß die Walzenoberfläche mit der darauf befindlichen Matrix bereichsweise von außen her einem Unterdruck ausgesetzt wird, der unmittelbar vor der Austrittsfront 17 an der Mündung 2 sein Maximum hat, so daß die zu der Matrix gehörenden Kavitäten praktisch luftleer sind, wenn die Austrittsfront 17 sie erreicht. Diese Kavitäten werden dementsprechend völlig von thermoplastischem Kunststoffmaterial 3 ausgefüllt.

Das ausgetretene Kunststoffmaterial 3 bildet eine Schicht auf dem Walzenmantel 5. Bei Weiterdrehen der Walze 4 kommt diese Schicht in eine Kühlzone, die von zahlreichen Luftdüsen 11 gebildet ist, die aus einem Kühlluftgebläse 12 austreten, das an ein entsprechendes Zuführungsrohr 13 angeschlossen ist, aus dem gekühlte Luft strömt. Nach Durchlaufen einer Kühlstrecke 23 von etwa 180° ist das geschmolzene thermoplastische Kunststoffmaterial auf der Oberfläche liegend durch Abkühlung zum Erstarren gebracht, wobei es auf der mit der Walze in Kontakt gebrachten Seite die der Matrix entsprechende Oberflächenstruktur annimmt.

Kurz vor dem Vakuumschirm 6 ist eine Abzugswalze 14 angeordnet, die die Folie oder das Halbzeug aufnimmt und von der Walze 4 abzieht. Das abgezogene Halbzeug 9 wird anschließend beispielsweise noch durch ein Paar Kühl- oder Prägewalzen 15 hindurchgezogen und anschließend auf eine Vorratsrolle spannungsarm aufgewickelt.

Die Walze 4 stellt eine Präzisionsheiz- und Kühlwalze dar, die vorzugsweise einen etwa 5 mm dicken Mantel aus Polytetrafluorethylen besitzt. In diese PTFE-Schicht wurde mit Hilfe eines CO2-Lasers eine große Anzahl von Laserbohrungen eingeschossen oder eingefräst, beispielsweise 5000 Laserbohrungen pro cm². Wie die Fig. 2a schematisch zeigt, sind diese Bohrungen 20, auch als

Kavitäten bezeichnet, in Form von nadelartigen Kegeln eingebohrt, wobei ihre Tiefe beispielsweise 2 mm und ihre Ausdehnung im B reich der Manteloberseite etwa 0,02 mm beträgt. Dabei wurde eine sehr hohe Bohrdichte erreicht, beispielsweise 84 % nimmt die Bohrfläche ein. Eine Abbildung einer solchen Matrix 25 liefert einen sehr feinen und gleichmäßigen Faserflor.

Wie Fig. 2b zeigt, ist auch ein Strich der Faseranordnung möglich. Hierzu werden die Poren in Abweichung von der Radialvorrichtung der Walze in die Mantelschicht 5 eingebracht. Darauf hinzuweisen ist, daß innerhalb der Walze 4 keine weiteren Vakuum=Vorrichtungen vorzusehen sind, d. h. daß die Kavitäten zum Inneren des Mantels 5 hin hermetisch abgeschlossen sind.

#### Beispiel 2

Zur Herstellung einer velourartigen Polypropylen-Folie wurde zur Ausbildung der Velourfolie ein Extruder wie in Beispiel 1 verwendet. Wegen der höheren Viskosität des geschmolzenen Polypropylens werden Extrusionstemperaturen, die etwa 120 = 130° C über dem des Polyethylens liegen, verwandt. Zum Einsatz kommt ein Polymer mit einem Schmelzindex von 20 und einer Dichte von 0,965.

In Abänderung des Ausführungsbeispiels gemäß Fig. 1 umfaßt der Vakuumschirm 6 hier nicht auch die Düse mit der Mündung 2, sondern endet kurz vor der Düse, die etwa 5 mm oberhalb der Mantel-Peripherie endet. Auch hier ist strikt die Konstruktion darauf abzustellen, daß keine Unterbrechung des Vakuums eintritt.

#### Beispiel 3

Eine besonders interessante Velouroberfläche mit einer Vorrichtung gemäß Fig. 1 erhält man, wenn ein thermoWO 97/02128 PCT/EP96/02833

plastisches Polyurethan, d. h. sowohl ein Polyester- als auch ein Polyätherurethan, auf Basis von Methylen-diisocyanat und 1,4 Butandiol unter zusätzlicher Verwendung von längerkettigen Dihydroxyverbindungen verwendet wird, wobei hierzu noch polymere Diole als Kettenverlängerer eingesetzt werden. Die so erhaltenen thermoplastischen Polyurethane werden im Extruder aufgeschmolzen. Aus dem Extruder werden sie auf den Walzenmantel 5 mit einer Auftragsdüse aufgetragen. Hierbei entsteht eine sehr weiche, hochelastische Polyurethan-Velour-Folie.

Die Schmelztemperatur beträgt in diesem Falle 230 - 250° C. Der Schmelzindex liegt bei 30.

Es hat sich gezeigt, daß eine dünnflüssige Polymerschmelze die Walzenoberfläche auch bei sehr feiner Struktur sehr gut abbildet. Die entstehende Velouroberfläche ist sehr abriebfest. Sie besitzt einen guten Griff und läßt sich auch in der Masse färben.

### Beispiel 4 (vgl. Fig. 1b)

Ein Copoly(ester) Elastomeres unter dem Handelsnamen Arnitel von der AKZO Arnitel 400 oder Arnitel 460 oder ein vergleichbares Produkt von GE-Lomod wurde zur Filmbildung herangezogen.

In diesem Fall wurde die eingesetzte Filmauftragsvorrichtung dahingehend verändert, daß hier der Film nicht
wie in Beispiel 1 - 3 aufgegossen wurde, sondern der
Schmelzefilm aufgestrichen wurde. Dies gelingt durch
eine leichte Modifikation der Auftragsvorrichtung. Die
auftragsdüse wurde durch eine rakelartige Prontseite
ergänzt. In Maschinenrichtung wurde die Vorderseite der
Vakuumsbegrenzung durch ein Rakel 30, das oben und unten
verschiebbar ist, ausgetauscht. Der Abstand dieses

14

Rakels zur Matrixwalze 4 bestimmt hi r die Folienstärke. Das Rakel muß wie die ganze Auftragsvorrichtung beheiz-bar sein und wird bei Schmelztemperaturen von ca. 210-230°C gefahren.

Die im Überschuß aus dem Extruder kommende Schmelze wird durch die Matrixwalzendrehung gegen das Rakel gepreßt. Die Schmelze füllt den Vorlageraum voll aus und dichtet zusätzlich das Vakuum in Fahrtrichtung ab. Der Film wird im Rakelspalt durch den Rakelabstand von der Matrixwalze in seiner Stärke bemessen. Die Masse füllt die durch das vorlaufende Vakuum luftfrei gemachten Kavernen aus.

Im Gegensatz zu den Beispielen 1 = 3 handelt es sich hier um einen Beschichtungsprozess.

#### Beispiel 5

Anstelle einer mit porenartigen Kavitäten versehenen Walze wird für die Verfahren gemäß Beispielen 1 bis 4 eine Walzenkonfiguration gemäß Fig. 2c verwendet. Hierbei sind durch entsprechende Strukturen eine Narbung vorgesehen.

#### Beispiel 6

Unmittelbar nach Durchlaufen der Kühlstrecke 12 wird auf den Rücken der sich noch auf dem Walzenmantel befind= lichen Folie ein feines textiles Gewebe aufkaschiert, beispielsweise mittels Klebstoff. Der Klebstoff härtet aus und nach Durchlauf der Strecke wird ein kaschierter Veloursstoff abgezogen.

#### Beispiel 7

Das Verfahren wird mit einem Band durchgeführt, dessen Oberfläche analog zu der Oberfläche der Walze mit einer

PCT/EP96/02833 WO 97/02128

in ihrer Temperatur einstellbaren Matrixoberfläche versehen ist.

15

### Beispiel 8

pri · j t

Mit Hilfe einer Mehrfachproduktdüse wird gleichzeitig eine Oberschicht und eine Kontaktschicht auf die Walzenoberfläche gelegt. Bei der Kontaktschicht handelt es sich um ein Polyethylen mit einem Schmelzindex zwischen 100 und 300 und bei der Oberschicht um ein Polyäthylen mit einem Schmelzindex zwischen 5 und 20. Nach Abkühlung wird die entstandene Mehrschichtfolie nur an der Oberschicht ergriffen und von der Walze abgezogen. Die Kontaktschicht fließt dann relativ leicht aus den Kavitäten.

Eine zweischichtige Folie ist durch eine entsprechende Oberschicht mit höherer Zähigkeit und Reißfestigkeit ausgerüstet.

#### Beispiel 9

Anstelle eines Textilstoffes kann auch eine Schaumfolie, Papier oder ein Vlies, gegebenenfalls auch eine weitere Klebstoff-Polie, ein Metallblech oder ein Holzwerkstoff als Oberschicht verwendet werden.

### PATENTANSPRŪCHE

 Verfahren zur Herstellung eines oberflächenstrukturierten, folienartigen Halbzeugs aus einem Thermoplasten,

mit folgenden Verfahrensschritten:

- ein thermoplastisches Kunststoffmaterial wird in geschmolzenem Zustand auf eine sich bewegende und in ihrer Temperatur einstellbare, gegenüber der erwünschten Struktur als Negativstruktur (Matrix) ausgearbeitete Band- oder Walzenoberfläche (5) in einer quer zur Fortbewegungsrichtung liegenden Austrittsfront (17) extrudiert, wobei das thermoplastische Kunststoffmaterial entsprechend der Struktur die Oberfläche (5) satt kontaktiert,
- die Oberfläche (5) wird bereichsweise von außen her einem Unterdruck ausgesetzt, der unmittelbar (gegen die Laufrichtung der Oberfläche) vor der Austrittsfront sein Maximum hat, so daß die zu der Matrix (25) gehörenden Kavitäten (20) praktisch luftleer sind, wenn die Austrittsfront sie erreicht, und diese Kavitäten vom thermoplastischen Kunststoffmaterial völlig ausgefüllt werden,
- das geschmolzene thermoplastische Kunststoffmaterial wird - noch auf der Oberfläche liegend durch Abkühlung zum Erstarren gebracht, wobei es auf der mit der Oberfläche in Kontakt gebrachten Seite die entsprechende Oberflächenstruktur annimmt,
- nach dem Erstarren wird das Halbzeug von der Oberfläche abgezogen.

, V h 4

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche (5) die Außenseite eines zylindrischen Walzenmantels ist.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Unterdruck zwischen 0,1 bis 3,0, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 bar liegt.
- 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung und Erstarrung des die
  Austrittsfront verlassenden thermoplastischen Kunststoffmaterials innerhalb einer weiteren Drehung der
  Walze zwischen 180 bis 300° Walzen-Drehwinkel erfolgt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung mittels von außen her an das erstarrende Kunststoffmaterial angeblasener Kühlluft erfolgt.
- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung eines Halbzeuges, insbesondere einer Kunststoffolie, mit einer velourartigen Oberfläche, die Matrix zahlreiche feine Poren (20) umfaßt.
- 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein aus zwei Schichten bestehendes Halbzeug erzeugt wird, von denen die mit der Oberfläche in Kontakt kommende Schicht in die Matrix eindringt und das andere als Oberschicht auf der unteren Schicht fest haftet.
- 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberschicht einen niedrigeren Schmelzindex hat als die mit der Oberfläche in Kontakt kommende
  Schicht (Kontaktschicht).

, i , ,

- 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Schmelzindex der Oberschicht zwischen 3 und 30 und der Schmelzindex der mit der Oberfläche in Kontakt kommenden Schicht zwischen 100 und 300 liegt.
- 10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberschicht und die Kontaktschicht chemisch unterschiedlich sind und beispielsweise aus folgenden Paarungen bestehen:

Polyethylen - Polypropylen Polyethylen - (Co)-Polyester

- 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie vor dem Erkalten mit einer Vlieslage kaschiert wird.
- 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie relativ dick hergestellt wird und anschließend durch Verstrecken in wenigstens einer Richtung verdünnt wird.
- 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Länge der Verstreckung 150 bis 200% der Ursprungsausdehnung ist.
- 14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und ggf. weiteren Ansprüchen, mit folgenden Einzelteilen:
- einen Extruder (1),
  - einem(r) dem Extruder zugeordneten Band oder Walze
     (4) mit einer in ihrer Temperatur einstellbaren
     Matrixoberfläche.
- mit einer Matrix (25), die eine mit zahlreichen Kavitäten besetzte Struktur aufweist, dadurch gekennzeichnet. daß

die Matrix zum Inneren des Bandes oder der Walze (4) hin hermetisch geschlossen ist und daß im Bereich der Münp 15 k 9

dung des Extruders ein abgedichtet auf der Walzenoberfläche gleitend aufliegender Schirm (6) angeordnet ist, in dem ein Unterdruck erzeugbar ist, so daß unmittelbar vor der Austrittsfront (17) der plastifizierten Kunststoffmasse die Kavitäten (20) der Matrix evakuierbar sind.

- 15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Schirm (6) mit einer Vakuumpumpe (7) verbunden ist.
- 16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die umlaufende Unterkante des Schirms (6) auch die Austrittsmündung (2) des Extruders (1) umschließt.
- 17 Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die umlaufende Unterkante des Schirms (6) unmittelbar vor der Austrittsmündung des Extruders (1) endet.
- 18. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix (25) der Walze (4) in eine thermisch stabile Mantelschicht (Walzenmantel 5) aus Kunststoff eingearbeitet ist.
- 19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Mantelschicht aus einem Kunststoff aus der Gruppe Silikonkautschuk, Polytetrafluorethylen, Polyester, Polyetherimide, Polysulfone, Polyamide, Polycarbonate, Expoxydharze, ungesättigte Polyesterharze, elastische Fluor-Polymere besteht.
- 20. Vorrichtung nach Anspruch 14, geeignet zur Herstellung von mit velourartiger Oberfläche versehenem Halbzeug, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix ins-

WO 97/02128 PCT/EP96/02833

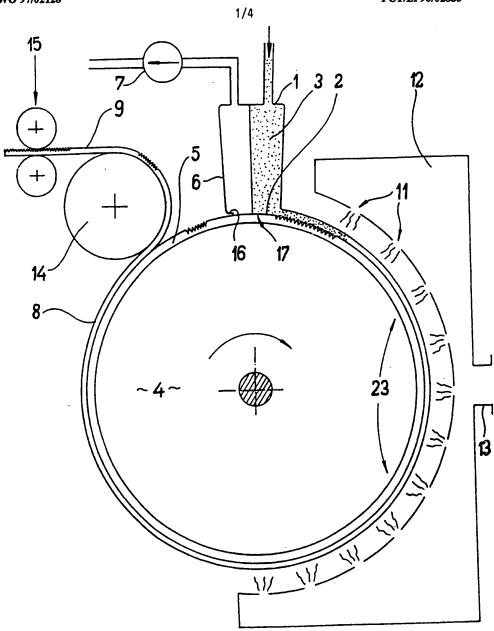
20

besondere haarfeine Poren (20) umfaßt.

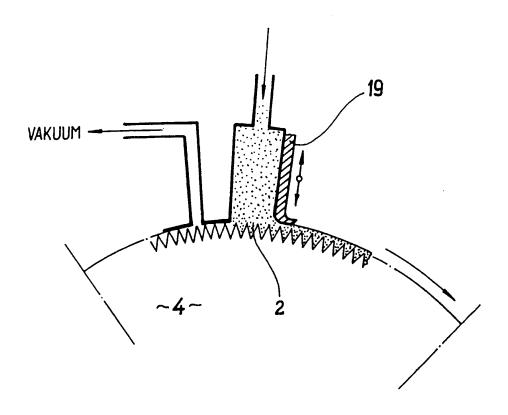
et 153 9

- 21. Vorrichtung nach Anspruch 14 ode 20, dadurch gekennzeichnet, daß die haarfeinen Poren (20) mithilfe eines Energiestrahls, vorzugsweise Laserstrahls, in die Mantelschicht eingebracht sind.
- 22. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die haarfeinen Poren (20) radial und in von der Radialenrichtung abweichenden Richtungen ausgerichtet sind.
- 23. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Kavitäten (20) die Form von langgestreckten Kegeln oder Kegelstümpfen haben.
- 24. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Extruder-Mündung (2) und Austritt aus dem Vakuumschirm (6) eine Rakel (19) angeordnet ist.
- 25. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Extruder-Mündung (2) eine Mehrfachprodukt-Düse (2') ist.
- 26. Anwendung des vorgenannten Verfahrens und der vorgenannten Vorrichtung auf Thermoplasten aus folgener Gruppe:

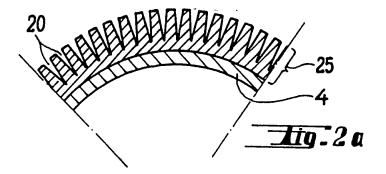
Polyolefine, Polyester, Polyurethane, Polyäther, Polyesteramide sowie Mischungen oder Copolymerisate daraus.

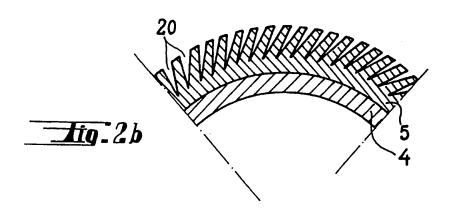


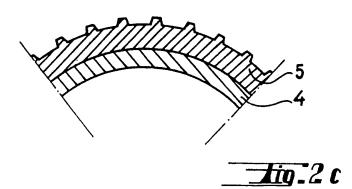
2/4

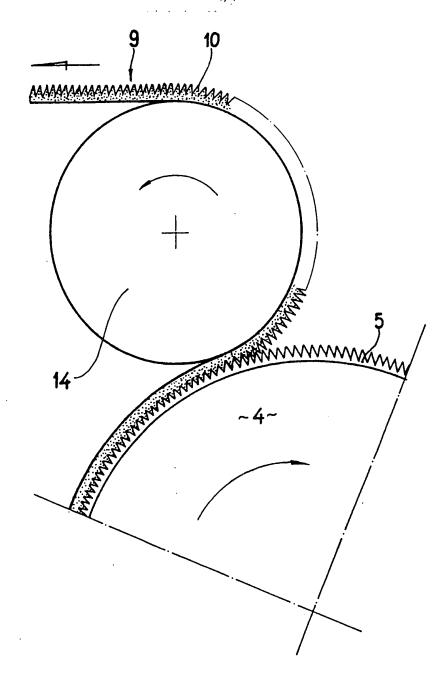


Tig. 1 b









Taig.3

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

· 441.

Inte onal Application No PCT/EP 96/02833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
1PC 6 B29C43/22 B29C47/32 B29C41/26 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B29C B05C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ' Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Υ US,A,2 681 294 (BEGUIN) 15 June 1954 1-6, 11-15, 17,23-26 see column 2, line 4 - line 7; figure 1 Y US,A,4 445 458 (O'BRIEN WILLIAM G) 1 May 1-6, 11-15, 17,23-26 see column 3, line 32 - line 37; figure 1 γ US,A,3 515 778 (FIELDS REUBEN T ET AL) 2 1-6, June 1970 11-15, 17,23-26 see column 3, line 3 - line 23; figures 1-3,7,8 -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. \* Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed '&' document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 1 3, 11, 96 17 October 1996 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-200, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016 Attalla, G

Form PCT/ISA/210 (recond sheet) (July 1992)

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No PCT/EP 96/02833

40 ° 4 <u>4 2 </u>		
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED	TO BE RELEVANT	
Category Citation of document, with indication,	where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
US,A,3 551 544 (HL December 1970 see column 4, line 3,4	INKA CHARLES F) 29 26 - line 36; figures	1
1971	ICE HAROLD) 19 January  22 - line 61; figures	1
A US,A,3 374 303 (ME	TZ PETER J JR) 19 March 70 - column 3, line 4;	

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No PCT/EP 96/02833

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US-A-2681294	15-06-54	BE-A- FR-A- GB-A-	513714 1093966 716080	11-05-55	
US-A-4445458	01-05-84	NONE			
US-A-3515778	02-06-70	BE-A-	701558	19-01-68	
US-A-3551544	29-12-70	US-A-	3430291	04-03-69	
US-A-3555601	19-01-71	NONE			
US-A-3374303	19-03-68	NONE			

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

. Da .

males Aktenzeichen

PCT/EP 96/02833 a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstande IPK 6 B29C43/22 B29C47/32 B2 B29C41/26 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B29C B05C Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Kategorie\* 1-6. US,A,2 681 294 (BEGUIN) 15.Juni 1954 Y 11-15, 17,23-26 siehe Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 7; Abbildung 1 1-6, US,A,4 445 458 (O'BRIEN WILLIAM G) 1.Mai Υ 11-15, 17,23-26 siehe Spalte 3, Zeile 32 - Zeile 37; Abbildung 1 1-6, US,A,3 515 778 (FIELDS REUBEN T ET AL) 11-15. 2.Juni 1970 17,23-26 siehe Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 23; Abbildungen 1-3,7,8 -/--X Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindun kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anneldedatum veröffentlicht worden ist
Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhalt erschienen zu laszen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, die beanspruchte Erfindung nicht als auf erinderischer Tängkeit beruhend betrachtet wann nicht als auf erinderischer Tängkeit beruhend betrachtet wann nicht als auf erinderischer Tängkeit beruhend betrachtet wann nicht als auf erinderischer Töngkeit beruhend betrachtet wann nicht als auf erind 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht dern beanspruchten Prioritistsdatum veröffentlicht worden ist veröffentlichtung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1 3, 11, 96 17.0ktober 1996 Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Fax (+31-70) 340-3016

1

Attalla, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter males Aktenzeichen
PCT/EP 96/02833

		PCT/EP 9	0/02033
C.(Fortsetzu	als wesentlich angesehene unterlagen		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	nenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A .	US,A,3 551 544 (HLINKA CHARLES F) 29.Dezember 1970 siehe Spalte 4, Zeile 26 - Zeile 36; Abbildungen 3,4	•	1
A	US,A,3 555 601 (PRICE HAROLD) 19.Januar 1971 siehe Spalte 3, Zeile 22 - Zeile 61; Abbildungen 6,7		1
<b>A</b>	US,A,3 374 303 (METZ PETER J JR) 19.März 1968 siehe Spalte 2, Zeile 70 - Spalte 3, Zeile 4; Abbildung 1		1
-			
	•		

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter males Aktenzeichen
PCT/EP 96/02833

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US-A-2681294	15-06-54	BE-A- FR-A- GB-A-	513714 1093966 716080	11-05-55	
US-A-4445458	01-05-84	KEINE			
US-A-3515778	02-06-70	BE-A-	701558	19-01-68	
US-A-3551544	29-12-70	US-A-	3430291	04-03-69	
US-A-3555601	19-01-71	KEINE			
US=A-3374303	19-03-68	KEINE			

residence of the control of the cont

Formblett PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)